

AE

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60015419 A**

(43) Date of publication of application: **26.01.85**

(51) Int. Cl

C08G 18/79
C09D 3/72

(21) Application number: **58123448**

(22) Date of filing: **08.07.83**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **MOTOMURA MASATOSHI**
SAKAI KAZUNARI
OGOSHI NOBORU
TAKAHASHI NOBUO

(54) **POLYISOCYANATE RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled composition suitable as a curing agent for a two-component urethane coating, comprising a polyisocyanate resin obtained by cyclizing tolylene diisocyanate and reacting the product with a polyalcohol.

CONSTITUTION: Tolylene diisocyanate (TDI) and/or a reaction product between TDI and a diol (number-average MW of 60W500) are subjected to a reaction for forming isocyanurate rings at about 40W70°C for about 4W10hr

in the presence of a catalyst such as sodium methoxide. The obtained polyisocyanate (effective isocyanate group content of about 8W24wt%) is reacted with a polyalcohol of a number-average MW25,000 (e.g., castor oil or polyether polyol) under a condition including an NCO to OH equivalent ratio of about 4W15, a temperature of about 50W80°C, and a reaction time of about 3W8hr with the aid of a catalyst such as dibutyltin dilaurate to obtain a polyisocyanate resin (effective isocyanate group content of about 8W20wt%).

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—15419

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 18/79
C 09 D 3/72

識別記号

庁内整理番号
7019—4 J
6516—4 J

⑭ 公開 昭和60年(1985) 1 月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ ポリイソシアネート樹脂組成物

千葉市真砂5—3—2—305

⑯ 特 願 昭58—123448

⑰ 発 明 者 高橋信夫

⑱ 出 願 昭58(1983) 7 月 8 日

千葉市さつきが丘1—35—4—4
04

⑲ 発 明 者 本村雅俊
市原市西広389—7

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58
号

㉑ 発 明 者 酒井一成
千葉市高洲2—1—3—410

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋勝利

㉓ 発 明 者 小越昇

明 細 書

1. 発明の名称

ポリイソシアネート樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

トリレンジイソシアネート (A—1) 及び／又はトリレンジイソシアネートと数平均分子量60～500のジオールとを反応してなるジイソシアネート (A—2) をイソシアヌレート環化反応せしめたポリイソシアネート (A) と、数平均分子量5000以下の多価アルコール (B) とを反応して得られるポリイソシアネート樹脂 (C) を含むなるポリイソシアネート樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリイソシアネート樹脂組成物に関するものであり、詳細にはウレタン塗料用、特に二液型ウレタン塗料用の硬化剤として用いられるポリイソシアネート樹脂組成物に関するものである。

二液型ウレタン塗料とは、イソシアネートと反応する活性水素を含有する化合物、一般的には、ポリエステルポリオール、油変性ポリエステルポリオール、アクリルポリオールなどと、イソシアネート基を含有するポリイソシアネート樹脂硬化剤とからなるものである。このポリイソシアネート樹脂組成物としては、主にトリレンジイソシアネー

ト (以後、TDIと呼ぶ) をイソシアヌレート環形成重合したものや、TDIをトリメチロールプロパンにアダクトしたものが主に用いられている。特に前者が速乾燥の求められる場合に多用されている。しかし、上記のポリイソシアネート樹脂組成物、特に前者を用いた二液型ウレタン塗料の塗膜は、経時的に白化するという欠点が認められており、この改良が望まれている。

そこで従来は、塗膜を経時的に白化させない為に、二液型ウレタン塗料として、ポリイソシアネート樹脂組成物と組み合わせ、ポリオール樹脂組成物に可塑性を持たす方法等とか、滑剤として使用するステアリン酸亜鉛の製法を湿式法より乾式法に変えとか、塗料に可塑剤を用いるとか、種々の方法が行われてきている。しかし、塗料および塗膜としての他の基本的な性能、すなわち、乾燥性、耐溶剤性等を犠牲にすることなく、二液型ウレタン塗料の塗膜を白化させない方法は見出されていない。

本発明者らは、上記塗料及び塗膜の基本的性能を低下させることなく、二液型ウレタン塗料の塗膜を白化させない二液型ウレタン塗料用ポリイソシアネート樹脂組成物を得るべく鋭意研究した結果、TDI又は、TDIと限定されたジオールからのジイソシアネートをイソシアヌレート環化反応させて、ポリイソシアネートを合成した後、該ポリ

イソシアネートに限定された多価アルコールを反応してなるポリイソシアネート樹脂を含んでなる組成物が、塗料及び塗膜の基本的性能を低下させることなく、二液型ウレタン塗料の塗膜をも白化させないことを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、トリレンジイソシアネート(A-1)及び/又はトリレンジイソシアネートと数平均分子量60~500のジオールとを反応してなるジイソシアネート(A-2)をイソシアヌレート環化反応せしめたポリイソシアネート(A)と、数平均分子量5000以下の多価アルコール(B)とを反応して得られるポリイソシアネート樹脂(C)を含んでなるポリイソシアネート樹脂組成物を提供するものであり、更には、二液型ウレタン塗料の塗膜の白化を防止したポリイソシアネート樹脂含有硬化剤を提供するものである。

本発明のポリイソシアネート樹脂組成物は、分子構造的に硬いTDI又はTDIと限定されたジオールからのジイソシアネートをイソシアヌレート環化反応を行って得られるポリイソシアネート部分と、そこに付加している分子構造的に柔らかい限定されたポリオール部分よりなり、硬い部分が塗膜の速乾燥性を与えると共に、柔らかい部分が塗膜の経時的な内部応力の高まりによる塗膜内の微少クラッ

ク、すなわち白化を抑制する効果を持っていると考えられ、その為本発明ポリイソシアネート樹脂組成物を二液型ウレタン塗料に用いると、塗料及び塗膜の基本的な性能、すなわち乾燥性、耐溶剤性等を犠牲にすることなく、塗膜が経時的に白化することが改良されるものと考えられる。

本発明で用いられる数平均分子量60~500であるジオールとは、一般に市販されている数平均分子量60~500であるジオールを用いることが可能であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどで、更に数平均分子量500以下のポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、及びビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などであり、単独あるいはこれらを併用することも可能である。

又、本発明で行われるTDIと前記ジオールとの反応は、40~70℃、4~10時間の反応条件で、TDIのイソシアネート当量と、限定されたジオールの当量との比が2:1以下で行われる。そして40~70℃、4~10時間の反応条件でイソシアヌレート環化反応して得られるポリイソシアネート(A)の有効イソシアネート基含有率は、

固型分含量に対して8~24重量%、特に好ましくは10~20重量%である。この反応に用いられる触媒としては、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイドなどのアルカリ金属のアルコキサイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリン=トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムハイドロオキサイド等の4級アンモニウムが使用される。

本発明で用いられる数平均分子量5000以下の多価アルコール(B)とは、反応に関与する活性水素を分子内に2個以上有する化合物のことであり、例えば、ポリエステルポリオール、ヒマシ油、油溶性ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーカプロラクトンポリオール、アクリルポリオール、ポリアミン、ポリアミド、尿素樹脂及びメラミン樹脂等のポリオール、更に、一般に市販されている多価アルコールが用いられ、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、アルカノールアミン、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等も用いられる。な

かでも、ヒマシ油、ポリエーテルポリオールが好ましい。これら多価アルコールの特に好ましい数平均分子量は、400~1000である。この多価アルコール(B)とポリイソシアネート(A)との反応は、当量比NCO/OH=4~15で、50~80℃、3~8時間の条件で行われる。

この時用いられる触媒としては、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7フェノール塩、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン等が挙げられる。

又、本発明で特定された多価アルコール(B)とポリイソシアネート(A)とを反応して得られるポリイソシアネート樹脂(C)の有効イソシアネート基含有率は固型分重量に対して8~20重量%、特に好ましくは10~20重量%である。

本発明の樹脂組成物は、発泡体、床材、成形品、防水材、磁気記録材結合剤、合成皮革、接着剤、アンカー剤、塗料等に使用されるが、特に塗料用として好ましく使用される。

又、本発明のポリイソシアネート組成物を二液型ウレタン塗料として用いる場合は、イソシアネートと反応する活性水素を2個以上含有する、例えばポリエステルポリオー

ル、油変性ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリε-カプロラクトンポリオール、ポリアミン、ポリアミド、尿素樹脂等のポリオールと組み合わせて用いられる。活性水素を含有する化合物の他に公知の添加剤、例えば着色剤、体質顔料、糖維素、レベリング剤、消泡剤、グレ止め剤、ウレタン化触媒、有機溶剤例えば、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等、希釈剤、可塑剤等を添加しても良い。

又、本発明のポリイソシアネート樹脂組成物は、他の二液型ウレタン塗料に用いられるポリイソシアネート樹脂を乾燥性、耐溶剤性、耐白化性を保持する為に0~60重量%併用することが可能であり、併用した場合の方が硬化速度と可使時間の調整が容易なので、好都合である。

上記ポリイソシアネート組成物単独又はそれを含む二液型ウレタン塗料は、被塗物に塗布後、常温乾燥又は強制乾燥させることが可能である。

本発明の樹脂組成物を含む二液型ウレタン塗料は、木工、家具、構梁、船舶、陸上構造物、タンク、自動車補修用等あらゆる所に使用可能であるが、好ましくは木工、家具用、サンディングシーラーに用いられる。

以下に実施例をもって説明するが、例中の部はすべて重量基準である。

有効イソシアネート

含有率	12.5~13.5%
色数(ガードナー)	2以下

であった。

実施例2

酢酸エチル330部、TDI290部を水分のない清浄な反応容器に仕込み充分攪拌し、反応温度60℃にてプロピレングリコール10部を滴下仕込み、2時間反応を行う。その後、反応容器の温度を45℃まで下げ、DBUフェノール塩を290部仕込み、4時間反応を行う。その後、モノクロル酢酸を290部仕込み、イソシアヌレート環形成重合反応を停止させる。

その後、数平均分子量700のポリプロピレングリコールを30部仕込み、充分攪拌しながら反応温度60℃にて4時間反応を行い、ポリイソシアネート樹脂組成物(C-2)を得た。

比較例2

トルエン450部、TDI300部、DBUフェノール塩300部を水分のない清浄な反応容器に仕込み、充分攪拌し、反応温度45℃にて5時間反応を行う。その後、モノクロル酢酸を300部仕込み、イソシアヌレート環形成重合反応を停止させる。

実施例1

酢酸エチル400部、TDI300部、1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7フェノール塩(以下DBUフェノール塩と称す、サンアボット御製品)300部を水分のない清浄な反応容器に仕込み充分攪拌し、反応温度45℃にて5時間反応を行う。その後、モノクロル酢酸300部を仕込み、イソシアヌレート環形成重合反応を停止させる。

その後、ヒマシ油を100部仕込み、充分攪拌しながら反応温度60℃にて4時間反応を行い、ポリイソシアネート樹脂(C-1)を得た。

比較例1

TDI1044部を水分のない清浄な反応容器に仕込み充分攪拌し、反応温度70℃にてトリメチロールプロパン134部を溶融滴下仕込みし、3時間反応を行う。

その後、液-液交流抽出法により、未反応のTDI原料をポリイソシアネートより分離し、脱溶剤後、酢酸エチルを650部仕込み、ポリイソシアネートを希釈し、ポリイソシアネート樹脂(D-1)を得た。

その性状は	不揮発分	75±1%
	粘度(25℃、	
	ガードナー)	V-Y

その後、酢酸エチル200部、メチルエチルケトン200部を仕込み、均一な樹脂溶液を得る。その後、減圧蒸留を行ってトルエン他の溶剤を一部除き、ポリイソシアネート樹脂組成物(D-2)を得た。

その性状は	不揮発分	50±1%
	粘度(25℃、	
	ガードナー)	U-X
	有効イソシアネート	
	含有率	7.0~8.0%
	色数(ガードナー)	3以下

であった。

実施例3

酢酸エチル550部、TDI400部、DBUフェノール塩400部を水分のない清浄な反応容器に仕込み、充分攪拌し、反応温度45℃にて5時間反応を行う。その後、モノクロル酢酸を400部仕込み、イソシアヌレート環形成重合反応を停止させた後、数平均分子量1000のポリプロピレントリオールを150部仕込み、充分攪拌しながら反応温度60℃にて4時間反応を行い、ポリイソシアネート樹脂組成物(C-3)を得た。

その性状は	不揮発分	50%
	粘度(25℃、	

ガードナー) G
有効イソシアネート
含有率 6.5 %
色数 (ガードナー) 1

であった。

実施例 4

酢酸エチル 550 部、TDI 470 部を水分のない清浄な反応容器に仕込み充分攪拌し、反応温度 60℃にて 1、6-ヘキサジオール 30 部を滴下仕込みし、2 時間反応を行う。その後、反応容器の温度を 45℃まで下げ DBU フェノール塩を 4.7 部仕込み、4 時間反応を行う。その後モノクロル酢酸を 4.7 部仕込み、イソシアネート環形成重合反応を停止させた後、ヒマシ油 50 部仕込み充分攪拌しながら反応温度 60℃にて 4 時間反応を行い、ポリイソシアネート樹脂組成物 (C-4) を得た。

その性状は 不揮発分 50 %
粘度 (25℃、
ガードナー) F
有効イソシアネート
含有率 6.7 %
色数 (ガードナー) 1

であった。

色数 (ガードナー) 1

であった。

応用例 1~4、応用比較例 1~2 (塗装試験)

参考例 1 で得た実施例 1 の (C-1) を主成分とするポリイソシアネート樹脂組成物 (イ)、参考例 2 で得た実施例 2 の (C-2) を主成分とするポリイソシアネート樹脂組成物 (ロ)、実施例 3、4 で得られたポリイソシアネート樹脂 (C-3)、(C-4) を用いた塗料を応用例 3、4 とし、及び比較例 1、2 で得られたポリイソシアネート樹脂組成物 (D-1)、(D-2) を用いた塗料を応用比較例 1、2 としてそれぞれ、ベッコゾール 1308 (大日本イソキ化学工業製) と、イソシアネート当量と水酸基当量が等しくなるように配合し、これを酢酸ブチルにて不揮発分が 40 % になるまで希釈したものを、板の突き板に 70 g/m² 塗布し、その乾燥性と塗膜の白化性をサイクル試験 (-20℃×1 時間→80℃×1 時間) にて評価した。その結果及び塗膜物性試験結果を表 1 に示す。

参考例 1 (硬化剤の調整)

ポリイソシアネート樹脂 (C-1) 90 部に対して、比較例 1 のポリイソシアネート樹脂 (D-1) を 10 部混合し、均一溶液であるポリイソシアネート樹脂組成物 (イ) を得た。

その性状は 不揮発分 50 %
粘度 (25℃、
ガードナー) E
有効イソシアネート
含有率 7.0 %
色数 (ガードナー) 1

であった。

参考例 2 (硬化剤の調整)

ポリイソシアネート樹脂 (C-2) 70 部に対して、比較例 2 のポリイソシアネート樹脂 (D-2) を 30 部混合し、均一溶液であるポリイソシアネート樹脂組成物 (ロ) を得た。

その性状は 不揮発分 50 %
粘度 (25℃、
ガードナー) H
有効イソシアネート
含有率 6.5 %

支 1

	応用例 1	応用例 2	応用例 3	応用例 4	応用比較例 1	応用比較例 2
イソシアネート硬化剤	参考例 1 に基づく (イ)	参考例 2 に基づく (ロ)	実施例 3 に基づく (C-3)	実施例 4 に基づく (C-4)	比較例 1 に基づく (D-1)	比較例 2 に基づく (D-2)
ポリオール主剤	ベッコゾール 1308	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
乾燥性 * 1	2 分	2 分	2 分	2 分	8 分	2 分
指 触	2 5 分	2 6 分	2 5 分	2 6 分	4 時間	2 5 分
硬化 (JIS K-5400)						
鉛筆硬度 (JIS K-5400)	3 H	2 H	3 H	3 H	H	2 H
耐衝撃性 (凹、500g×)	20 cm	20 cm	20 cm	20 cm	1 kg×50cm	500g×20cm
(凸、500g×) (JIS K-5400)	20 cm	20 cm	20 cm	20 cm	1 kg×50cm	500g×20cm
屈曲性 (2φ) (JIS K-5400)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗膜の白化 * 2	白化せず	同 左	同 左	同 左	白化せず	白 化

* 1 温度 20℃、湿度 60～70%

* 2 3 サイクル後の評価 (−20℃×1 時間←→80℃×1 時間)